

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2003-183526

(43)Date of publication of application : 03.07.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/06  
C08K 5/13  
C08K 5/3435  
H01B 1/06  
H01M 8/02

(21)Application number : 2001-391748

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 25.12.2001

(72)Inventor : OKANIWA MOTOKI  
GOTO KOHEI**(54) POLYARYLENE COMPOSITION AND PROTON CONDUCTIVE MEMBRANE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polyarylene composition which is excellent in acid resistance and can be suitably used for a solid polymer electrolyte membrane, for example, a proton conductive membrane in a polymer electrolyte fuel cell or a water electrolysis cell.

**SOLUTION:** The polyarylene composition comprises a sulfonated polyarylene polymer, a hindered phenol having a molecular weight of 500 or more and a hindered amine having a molecular weight of 500 or more.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-183526  
(P2003-183526A)

(43) 公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 101/06		C 0 8 L 101/06	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/13		C 0 8 K 5/13	5 G 3 0 1
	5/3435	5/3435	5 H 0 2 6
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 13 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-391748(P2001-391748)

(22) 出願日 平成13年12月25日(2001.12.25)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 岡庭 求樹

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレン系重合体組成物およびプロトン伝導膜

(57) 【要約】

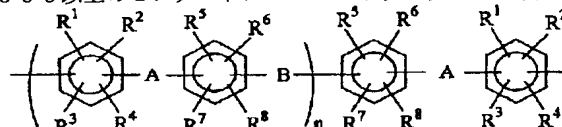
【課題】 ポリアリーレン系重合体スルホン化物の組成物に関し、さらに詳しくは、高分子電解質型燃料電池や水電解セルなどの固体高分子電解質膜などに好適に用いられる耐酸化性に優れたプロトン伝導膜に好適に用いられるポリアリーレン系重合体組成物を得る。

【解決手段】 ポリアリーレン系重合体のスルホン化物および分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物および分子量500以上のヒンダードアミン系化合物を含有することを特徴とするポリアリーレン系重合体組成物。

## 【特許請求の範囲】

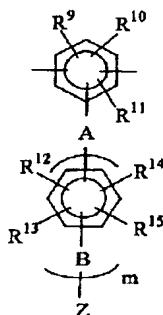
【請求項 1】 ポリアリーレン系重合体のスルホン化物および分子量 500 以上のヒンダードフェノール系化合物および分子量 500 以上のヒンダードアミン系化合物を含有することを特徴とするポリアリーレン系重合体組成物。

【請求項 2】 ポリアリーレン系重合体のスルホン化物 100 重量部に対して分子量 500 以上のヒンダードフ\*



… (1)

[式中、A は電子吸引性の基であり、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup> は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、B は独立に電子供与性の原子または 2 価の基であり、n は 2 以上の整数である。]



… (2)

[式中、A は電子吸引性の基であり、B は独立に電子供与性の基であり、R<sup>9</sup>から R<sup>15</sup> は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、Z はアリール基であり、m は 0、1 または 2 の整数である。]

【請求項 4】 請求項 1 記載のポリアリーレン系重合体組成物からなることを特徴とするプロトン伝導膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアリーレン系重合体スルホン化物の組成物に関し、さらに詳しくは、高分子電解質型燃料電池や水電解セルなどの固体高分子電解質膜などに好適に用いられる耐酸化性に優れたプロトン伝導膜に好適に用いられるポリアリーレン系重合体組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基やカルボン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イ

\* エノール系化合物または分子量 500 以上のヒンダードアミン系化合物を 0.01～10 重量部混合したものであることを特徴とする請求項 1 記載のポリアリーレン系重合体組成物。

【請求項 3】 ポリアリーレン系重合体が下記一般式

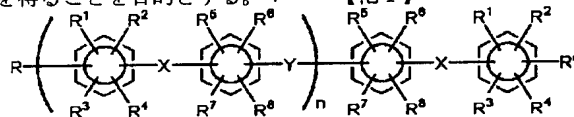
(1) で表される構造単位および下記一般式 (2) で表される構造単位を有することを特徴とする請求項 1 記載のポリアリーレン系重合体組成物。

オン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、高分子電解質型燃料電池や水電解セルでは高分子電解質膜として利用される。高分子電解質型燃料電池は、プロトン伝導性の固体高分子電解質膜の両面に一对の電極を設け、純水素あるいは改質水素ガスを燃料ガスとして一方の電極(燃料極)へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤として異なる電極(空気極)へ供給し、起電力を得るものである。また、水電解は、固体高分子電解質膜を用いて水を電気分解することにより水素と酸素を製造するものである。しかしながら、実際の燃料電池ではこれらの主反応の他に副反応が起こる。その代表的なものが過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の生成である。また、水素極では、ガス中に不純物としてあるいは意図的に混ぜることによって入っている酸素、もしくは酸素極で電解質に与えられた水素極に拡散してきた酸素が反応に関与すると考えられ、一方、水電解ではそれぞれ、主反応としては燃料電池反応の逆反応が起こる。しかしながら、ここでも同様に過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を生成する副反応が起こりうる。そして、これらの電極上で発生した過酸化水素は、電極から拡散等のため離れ、電解質中に移動する。この過酸化水素は酸化力の強い物質で、電解質を構成する多くの有機物を酸化する。その詳しいメカニズムは必ずしも明らかになっていないが、多くの場合、過酸化水素がラジカル化し、生成した過酸化水素ラジカルが酸化反応の直接の反応物質になっていると考えられる。特開 2001-118591 号公報では、高分子電解質の耐久性を向上させるために、電池反応によって発生する過酸化物に対する耐酸化性に優れた高耐久性高分子電解質が開示されている。該公報では、具体的には高分子電解質中に過酸化物を接触分解する触媒能を有する遷移金属酸化物を分散配合するか、過酸化物の分解を抑制する金属過酸化物などの過酸化物安定剤を分散配合するか、フェノール性水酸基を電解質高分子に化学結合により導入するか少なくともいずれかの手段をとっている。しかし、金属過酸化物を高分子電解質中に配合すると、極端に膜強度が低下するため、高分子電解膜を用いて燃料電池を実際に作成する際の取り付け作業時等に高分子電解膜が

破れたりする重大な問題点が発生する。また、フェノール性水酸基を電解質高分子に化学結合により導入する方法により高いラジカル耐性を発現するには非常に多くのフェノール性水酸基の導入が必要であり、高分子電解質のプロトン伝導度が低下する致命的な問題が発生するため、高いプロトン導電性を維持しながら高いラジカル耐性および強靱なフィルム強度を維持する方法は限界がありまだ不十分であった。

### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、高いプロトン導電性を維持しながら高いラジカル耐性および強靱なフィルム強度を維持することが可能なポリアリーレン系重合体スルホン化物組成物を得ることを目的とする。<sup>\*</sup>



… (A)

式 (A) 中、R~R' は互いに同一でも異なってもよく、フッ素原子を除くハロゲン原子または -OSO<sub>2</sub>Z (ここで、Z はアルキル基、フッ素置換アルキル基またはアリール基を示す。) で表される基を示す。Z が示すアルキル基としてはメチル基、エチル基などが挙げられ、フッ素置換アルキル基としてはトリフルオロメチル基などが挙げられ、アリール基としてはフェニル基、p-トリル基などが挙げられる。R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup> は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基およびアリール基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の原子または基を示す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基などが好ましい。フッ素置換アルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などが挙げられ、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが好ましい。アリール基としては、プロペニル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。X は 2 価の電子吸引性基を示し、電子吸引性基としては、例えば -COO-、-CONH-、- (CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub> - (ここで、p は 1~10 の整数である)、-C (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -、-COO-、-SO<sub>2</sub>- など が挙げられる。なお、電子吸引性基とは、ハメット (Hammett) 置換基常数がフェニル基の m 位の場合、0.06 以上、p 位の場合、0.01 以上の値となる基をいう。Y は 2 価の電子供与性基を示し、電子供与性基としては、例えば -O-、-S-、-CH=CH-、-C≡C- および下記式

### 【化 2】

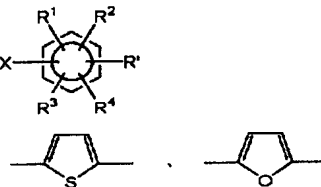
### \* 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリアリーレン系重合体のスルホン化物および分子量 500 以上のヒンダードフェノール系化合物および分子量 500 以上のヒンダードアミン系化合物を含有することを特徴とするポリアリーレン系重合体組成物を提供するものである。

(1) ポリアリーレン系重合体のスルホン化物

本発明におけるポリアリーレン系重合体としては、下記一般式 (A) で表されるモノマー (A) と、下記一般式 (B-1) ~ (B-4) から選ばれる少なくとも 1 種のモノマー (B) とを反応させて得られる重合体をスルホン化したものが用いられる。

### 【化 1】



で表される基などが挙げられる。

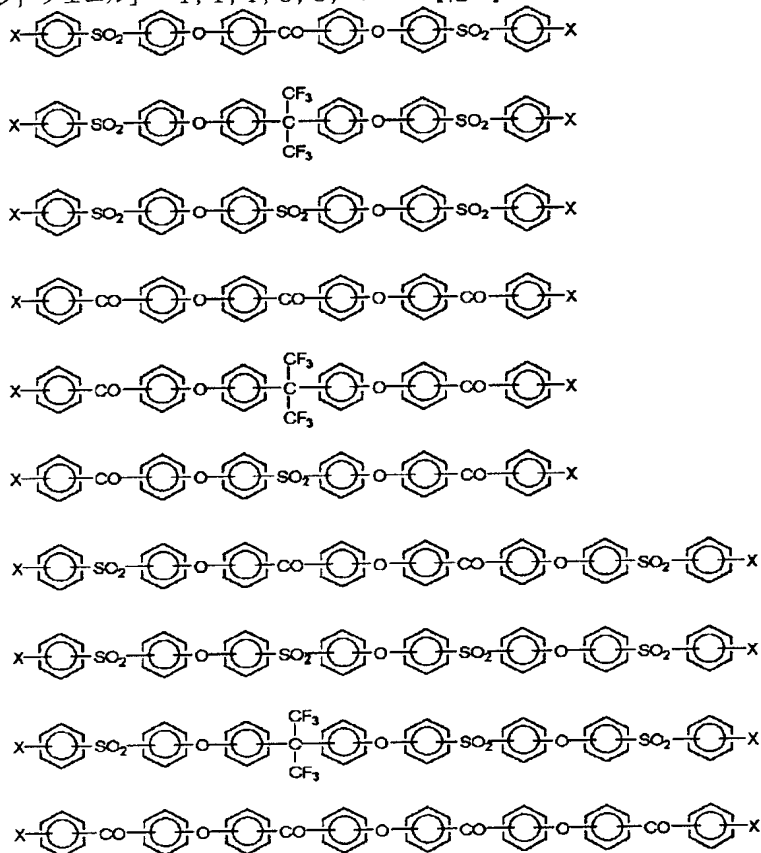
【0005】n は 0 または正の整数であり、上限は通常 100、好ましくは 80 である。上記一般式 (A) で表されるモノマーとして具体的には、例えば 4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンズアニリド、ビス (クロロフェニル) ジフルオロメタン、2,2-ビス (4-クロロフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、ビス (4-クロロフェニル) スルホキシド、ビス (4-クロロフェニル) スルホン、これらの化合物において塩素原子がホウ素原子またはヨウ素原子に置き換わった化合物、さらにこれらの化合物において 4 位に置換したハロゲン原子が 3 位に置換した化合物などが挙げられる。また上記一般式 (A) で表されるモノマーとして具体的には、例えば 4,4'-ビス (4-クロロベンゾイル) ジフェニルエーテル、4,4'-ビス (4-クロロベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、4,4'-ビス (4-クロロフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4,4'-ビス (4-クロロフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4,4'-ビス [(4-クロロフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4,4'-ビス [(4-クロロフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4,4'-ビス [(4-クロロフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、これらの化合物において塩素原子がホウ素原子またはヨウ素原子に置き換わった化合物、さらにこれらの化合物において 4 位に置換したハロゲン原子が 3 位に置換した化合物、さらにこれらの化合物においてジフェニルエーテルの 4 位に置換した基の少なくとも 1 つが 3 位に置換し

た化合物などが挙げられる。

【0006】さらに上記一般式(A)で表されるモノマーとしては、2,2-ビス[4-(4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3,\*

\* 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ)フェニル]スルホン、および下記式で表される化合物が挙げられる。

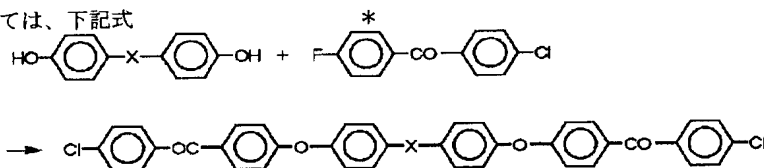
【化3】



【0007】上記一般式(A)で表されるモノマーは、例えば以下に示す方法で合成することができる。まず電子吸引性基で連結されたビスフェノールを対応するビスフェノールのアルカリ金属塩とするために、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキサイドなどの誘電率の高い極性溶媒中でリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属炭酸塩などを加える。通常、アルカリ金属はフェノールの水酸基に対し、過剰気味で反応させ、通常、1.1~2倍当量を使用する。好ましくは、1.2~1.5倍当量の使用である。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、クロロベンゼン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトールなどの水と共沸する溶媒を共存させて、電子吸引性基で活性化されたフッ素、塩素等のハロゲン原子で置換された芳香族ジハライド化合物、例えば、4,4'-ジフル

オロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-クロロフルオロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、4-フルオロフェニル-4'-クロロフェニルスルホン、ビス(3-ニトロ-4-クロロフェニル)スルホン、2,6-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジフルオロベンゾニトリル、ヘキサフルオロベンゼン、デカフルオロビフェニル、2,5-ジフルオロベンゾフェノン、1,3-ビス(4-クロロベンゾイル)ベンゼンなどを反応させる。反応性から言えば、フッ素化合物が好ましいが、次の芳香族カップリング反応を考慮した場合、末端が塩素原子となるように芳香族求核置換反応を組み立てる必要がある。活性芳香族ジハライドはビスフェノールに対し、2~4倍モル、好ましくは2.2~2.8倍モルの使用である。芳香族求核置換反応の前に予め、ビスフェノールのアルカリ金属塩としてもよい。反応温度は60℃~300℃で、好ましくは80℃~250℃の範囲である。反応時間は15分~10

0 時間、好ましくは 1 時間～24 時間の範囲である。最も好ましい方法としては、下記式

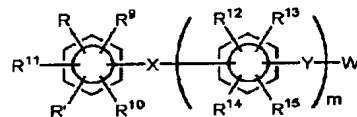


(式中、Y は一般式 (A) に関して定義した通りである。) で示される活性芳香族ジハライドとして反応性の異なるハロゲン原子を一個づつ有するクロロフルオロ体を用いることであり、フッ素原子が優先してフェノキシドと求核置換反応が起きるので、目的の活性化された末端クロロ体を得るのに好都合である。

【0008】または特開平 2-159 号公報に記載のように求核置換反応と親電子置換反応を組み合わせ、目的の電子吸引性基、電子供与性基からなる屈曲性化合物の合成方法がある。具体的には電子吸引性基で活性化された芳香族ビスハライド、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホンをフェノールとで求核置換反応させてビスフェノキシ置換体とする。次いで、この置換体を例えば、4-クロロ安息香酸クロリドとのフリーデルクラフト反応から目的の化合物を得る。ここで用いる電子吸引性基で活性化された芳香族ビスハライドは上記で例示した化合物が適用できる。フェノール化合物は置換されていてもよいが、耐熱性や屈曲性の観点から、無置換化合物が好ましい。なお、フェノールの置換反応にはアルカリ金属塩とするのが、好ましく、使用可能なアルカリ金属化合物は上記に例示した化合物を使用できる。使用量はフェノール 1 モルに対し、1.2～2 倍モルである。反応に際し、上述した極性溶媒や水との共沸溶媒を用いることができる。ビスフェノキシ化合物を塩化アルミニウム、3 フッ化ホウ素、塩化亜鉛などのルイス酸のフリーデルクラフト反応の活性化剤存在下に、アシル化剤として、クロロ安息香酸クロリドを反応させる。クロロ安息香酸クロリドはビスフェノキシ化合物に対し、2～4 倍モル、好ましくは 2.2～3 倍モルの使用である。フリーデルクラフト活性化剤は、アシル化剤のクロロ安息香酸などの活性ハライド化合物 1 モルに対し、1.1～2 倍当量使用する。反応時間は 15 分～10 時間の範囲で、反応温度は -20℃ から 80℃ の範囲である。使用溶媒は、フリーデルクラフト反応に不活性な、クロロベンゼンやニトロベンゼンなどを用いることができる。次に一般式 (B-1)～(B-4) で表されるモノマーについて説明する。

【0009】

【化 5】

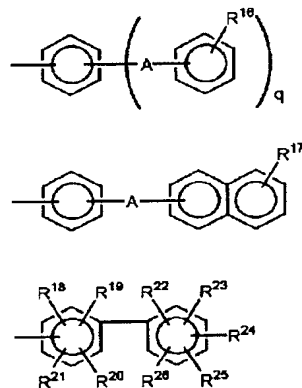


… (B-1)

式中、R および R' は互いに同一でも異なってもよく、上記一般式 (A) 中の R および R' と同様の基を示す。R''～R''' は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子およびアルキル基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の原子または基を示す。R''～R''' が示すアルキル基としては、上記一般式 (A) 中の R'～R'' が示すアルキル基と同様のものが挙げられる。m は 0、1 または 2 を示す。X は上記一般式 (A) で X として示したものと同様の群から選ばれた 2 価の電子吸引性基を示す。Y は上記一般式 (A) で Y として示したものと同様の群から選ばれた 2 価の電子供与性基を示す。W はフェニル基、ナフチル基および下記式上から (C-1)～(C-3) で表される基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の基を示す。

【0010】

【化 6】

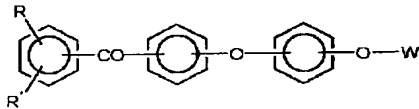
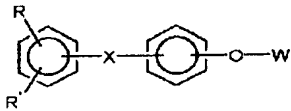
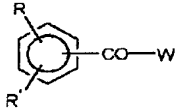


式中、A は電子供与性基または単結合を示す。電子供与性基としては、上記一般式 (A) で Y として示したものと同様の群から選ばれた 2 価の電子供与性基が挙げられる。R'' および R''' は水素原子、アルキル基およびアリール基からなる群より選ばれた原子または基を示す。R'' および R''' が示す、アルキル基およびアリール基としては、上記一般式 (A) 中の R'～R'' が示すアルキル基およびアリール基と同様のものが挙げられる。R''～R'''

<sup>26</sup> は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子およびアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の原子または基を示す。q は 0 または 1 を示す。上記一般式 (B-1) で表されるモノマーとしては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【0011】

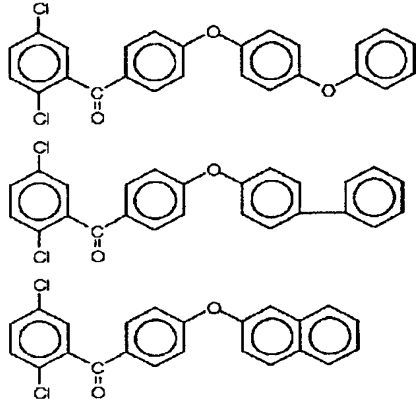
【化 7】



より具体的には、一般式 (B-1) で表される化合物としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【0012】

【化 8】



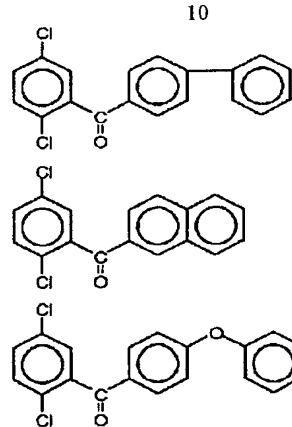
【化 9】

10

20

30

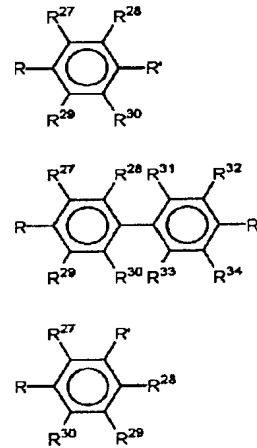
40



また、上記のような化合物において、塩素原子をホウ素原子またはヨウ素原子に置き換えた化合物も例示することができる。

【0013】

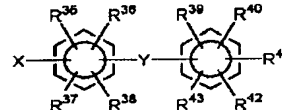
【化 10】



上記式上から (B-2) ~ (B-4) 中、R および R' は互いに同一でも異なってもよく、上記一般式 (A) 中の R および R' と同様の基を示す。R<sup>27</sup> ~ R<sup>34</sup> は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基または下記一般式 (D) で表される基を示す。

【0014】

【化 11】



… (D)

式 (D) 中、R<sup>35</sup> ~ R<sup>41</sup> は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基を示す。R<sup>27</sup> ~ R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup> ~ R<sup>41</sup> が示すアルキル基、フッ素置換アルキル基としては、R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup>

が示すアルキル基、フッ素置換アルキル基と同様の基が挙げられる。また $R^{21} \sim R^{31}$ が示すアリール基としては、 $R^1 \sim R^8$ が示すアリール基と同様の基が挙げられる。Xは上記一般式(A)でXとして示したものと同様の群から選ばれた2価の電子吸引性基を示す。Yは上記一般式(A)でYとして示したものと同様の群から選ばれた2価の電子供与性基を示す。

【0015】上記一般式(B-2)で表されるモノマーとして具体的には、例えばp-ジクロロベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロ-p-キシレン、2,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、1,4-ジクロロ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン、およびこれらの化合物において塩素原子を臭素原子またはヨウ素原子に置き換えた化合物などが挙げられる。上記一般式(B-3)で表されるモノマーとして具体的には、例えば4,4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジプロペニルビフェニル、4,4'-ジプロモビフェニル、4,4'-ジヨードビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジフルオロビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3',5'-テトラフルオロビフェニル、4,4'-ジプロモオクタフルオロビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシオクタフルオロビフェニルなどが挙げられる。上記一般式(B-4)で表されるモノマーとして具体的には、例えばm-ジクロロベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、3,5-ジクロロトルエン、2,6-ジクロロトルエン、3,5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフルオライド、3,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、1,3-ジプロモ-2,4,5,6-テトラフルオロベンゼン、およびこれらの化合物において塩素原子を臭素原子またはヨウ素原子に置き換えた化合物などが挙げられる。

【0016】ポリアリーレン系重合体は上記モノマーを触媒の存在下に反応させるが、使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、①遷移金属塩および配位子となる化合物(以下、「配位子成分」という。)、または配位子が配位された遷移金属錯体(銅塩を含む)、ならびに②還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物；塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物；塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物；塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバル

ト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。また、配位子成分としては、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジン、1,5-シクロオクタジエン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどが挙げられる。これらのうち、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子成分である化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0017】さらに、配位子が配位された遷移金属錯体としては、例えば、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、臭化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、ヨウ化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、硝酸ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、臭化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ヨウ化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、硝酸ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどが挙げられる。これらのうち、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)が好ましい。上記触媒系に使用することができる還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどが挙げられる。これらのうち、亜鉛、マグネシウム、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、有機酸などの酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

【0018】また、上記触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物；フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などが挙げられる。これらのうち、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0019】各成分の使用割合は、遷移金属塩または遷移金属錯体が、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.0001~10モル、好ましくは0.01~0.5モルである。0.0001モル未満では、重合反応が十分に進行しないことがあり、一方、10モルを超えると、分子量が低下することがある。触媒系において、遷移金属塩および配位子成分を用いる場合、この配位子成分の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1~100モル、好ましくは1~10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となること



があり、一方、100モルを超えると、分子量が低下することがある。また、還元剤の使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、重合が十分進行しないことがあり、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になることがある。さらに、「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.001～100モル、好ましくは0.01～1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不十分であることがあり、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となることがある。使用することのできる重合溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、γ-ブチロラクタムなどが挙げられる。これらのうち、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。重合溶媒中における上記モノマーの総計の濃度は、通常、1～90重量%、好ましくは5～40重量%である。また、重合する際の重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは50～120℃である。また、重合時間は、通常、0.5～100時間、好ましくは1～40時間である。このようにして上記一般式

(A) で表されるモノマー (A) と、上記一般式 (B-1) ～ (B-4) で表されるモノマーから選ばれる少なくとも1種のモノマー (B) を重合させることにより、ポリアリーレンを含む重合溶液が得られる。

【0020】次に、本発明の伝導膜に用いられる、スルホン酸基を有する共重合体は、スルホン酸基を有しない上記共重合体に、スルホン化剤を用い、常法によりスルホン酸基を導入することにより得ることができる。スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、上記スルホン酸基を有しない共重合体を、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、公知の条件でスルホン化することができる〔Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 736 (1994); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, pp. 2490～2492 (1993)〕。

【0021】すなわち、このスルホン化の反応条件としては、上記スルホン酸基を有しない共重合体を、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、上記スルホン化剤と反応させる。溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテ

ル系溶剤、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応温度は特に制限はないが、通常、-50～200℃、好ましくは-10～100℃である。また、反応時間は、通常、0.5～1,000時間、好ましくは1～200時間である。

【0022】このようにして得られる、本発明のスルホン酸基含有共重合体中の、スルホン酸基量は、0.5～3ミリグラム当量/g、好ましくは0.8～2.8ミリグラム当量/gである。0.5ミリグラム当量/g未満では、プロトン伝導性が上がらず、一方3ミリグラム当量/gを超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマーになってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。上記のスルホン酸基量は、モノマー (1) とモノマー (A) の使用割合、さらにモノマー (A) の種類、組合せを変えることにより、容易に調整することができる。

【0023】また、このようにして得られる本発明のスルホン酸基含有共重合体のスルホン化前の前駆体ポリマーの分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、1万～100万、好ましくは2万～80万である。1万未満では、成形フィルムにクラックが発生するなど、塗膜性が不十分であり、また強度的性質にも問題がある。一方、100万を超えると、溶解性が不十分となり、また溶液粘度が高く、加工性が不良になるなどの問題がある。

【0024】本発明で、使用することのできる分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物としては、トリエチレングリコールビス〔3-〔3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕(IRGANOX 245)、1,6-ヘキサンジオールビス〔3-〔3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕(IRGANOX 259)、2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-3,5-トリアジン(IRGANOX 565)、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-〔3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕(IRGANOX 1010)、2,2-チオージエチレンビス〔3-〔3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕(IRGANOX 1035)、オクタデシル-3-〔3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〔IRGANOX 1076〕、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)〔IRGANOX 1098〕、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリ(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(IRGANOX 1330)、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレ

イト (IRGANOX 3114)、3, 9-ビス [2- {3- (3-  
t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プ  
ロピオニルオキシ} -1, 1-ジメチルエチル] -2,  
4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカ  
ン (Sumilizer GA-80)などを挙げることができる。

【0025】また、本発明で使用するのことができるヒン  
ダードアミン系化合物としては、コハク酸ジメチル-1  
- (2-ヒドロキシエチル) -4-ヒドロキシ-2,  
2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物 (TIN  
UVIN 622LD)、ポリ [ {6- (1, 1, 3, 5-  
3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリ  
アジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメ  
チル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン  
{ (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)  
イミノ} ] (CHIMASSORB 944)、N, N'-ビス (3-ア  
ミノプロピル) エチレンジアミン-2, 4-ビス [N-  
ブチル-N- (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-  
-ピペリジル) アミノ] -6-クロロ-1, 3, 5-トリ  
アジン縮合物 (CHIMASSORB 119FL)、ビス (1-オク  
チロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ  
ル) セバケート (TINUVIN 123)、ビス (1, 2, 2,  
2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル) セバケート  
(TINUVIN 765)、2- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-  
-ヒドロキシベンジル) -2-*n*-ブチルマロン酸ビス  
(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジ  
ル) (TINUVIN 144)、テトラキス (1, 2, 2, 6,  
6-ペンタメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-  
ブタンテトラカルボキシレート (LA-57)、テトラキス  
(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)  
1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート (LA-5  
2)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1,  
2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールお  
よび1-トリデカノールとの混合エステル化物 (LA-6  
2)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2,  
2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールおよび  
1-トリデカノールとの混合エステル化物 (LA-67)、(L  
A-63P)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と  
2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールお  
よび3, 9-ビス (2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチル  
エチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ  
[5, 5] ウンデカンとの混合エステル化物 (LA-68L  
D)、(2, 2, 6, 6-テトラメチレン-4-ピペリジ  
ル) -2-プロピレンカルボキシレート (アデカスタブ  
LA-82)、(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-  
ピペリジル) -2-プロピレンカルボキシレート (アデ  
カスタブLA-86)などを挙げることができる。ヒンダ  
ートアミン化合物としては、窒素上がアルキル基等で置換  
された化合物を用いることが好ましい。

【0026】本発明において、ポリアリーレン系重合体  
のスルホン化物100重量部に対して分子量500以上

のヒンダートフェノール系化合物または分子量500以  
上のヒンダートアミン系化合物は0.01~10重量部  
使用することが好ましい。

【0027】次に、本発明のプロトン伝導膜は、上記ス  
ルホン酸基含有共重合体および分子量500以上のヒン  
ダートフェノール系化合物または分子量500以上のヒ  
ンダートアミン系化合物からなるが、上記スルホン酸基  
含有共重合体以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、カル  
ボン酸を含む有機酸、適量の水などを併用しても良い。

【0028】本発明の伝導膜を製造するには、例えば本  
発明のスルホン酸基含有共重合体を溶剤に溶解したの  
ち、キャストイングによりフィルム状に成形するキャス  
ティング法や、熔融成形法などが挙げられる。ここで、  
キャストイング法における溶剤としては、ジメチルアセ  
トアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリ  
ドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン系極性溶  
剤やメタノールなどのアルコール系溶剤などが挙げられ  
る。

【0029】本発明の伝導膜は、例えば一次電池用電解  
質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、  
表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデン  
サー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性の  
伝導膜に利用可能である。

#### 【0030】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に  
説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものでは  
ない。なお、実施例中の各種の測定項目は、下記のと  
うにして求めた。

#### 【0031】重量平均分子量

スルホン化前の前駆体ポリマーの数平均分子量、重量平  
均分子量は、溶媒にテトラヒドロフラン (THF) を用  
い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)  
によって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

#### 【0032】スルホン化当量

得られたポリマーの水洗水が中性になるまで洗浄し、フ  
リーの残存している酸を除いて、十分に水洗し、乾燥  
後、所定量を秤量し、THF/水の混合溶剤に溶解し、  
フェノールフタレインを指示薬とし、NaOHの標準液  
にて滴定し、中和点から、スルホン化当量を求めた。

#### 【0033】プロトン伝導度の測定

100%相対湿度下に置かれた直径13mmのフィルム  
状試料を、白金電極に挟み、密閉セルに封入し、インピ  
ーダンスアナライザー (HYPER 4192A) を用いて、  
周波数5~13MHz、印加電圧12mV、温度20  
℃、50℃、100℃にてセルのインピーダンスの絶対  
値と位相角を測定した。得られたデータは、コンピュ  
ータを用いて発振レベル12mVにて複素インピーダンス  
測定を行い、プロトン伝導率を算出した。

#### 【0034】引張強度

引張強度は、得られたフィルムの室温での引張試験によ

って測定した。

#### 【0035】フェントン試験

3重量%の過酸化水素に硫酸鉄・七水和物を鉄イオンの濃度が20ppmになるようにフェントン試薬を調製した。250ccのポリエチレン製溶液に200gのフェントン試薬を採取し、3cm×4cm、膜厚=55μmに切削した高分子電解膜を投入後、密栓後、4.0℃の恒温水槽に浸漬させ、26時間のフェントン試験を行った。フェントン試験後、フィルムを取り出し、イオン交換水にて水洗後、25℃・50%RH12h状態調製を行い、各種物性測定を行った。フェントン試験における重量保持率 下記の数式により算出した。  
フェントン試験における重量保持率(%)=(フェントン試験後のフィルム重量/フェントン試験前のフィルム重量)×100

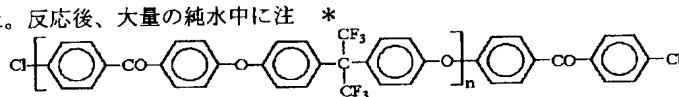
#### 【0036】(参考例1) スルホン化ポリアリーレン1の合成

2,5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン193.5g(540mmol)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン15.1g(60mmol)、ヨウ化ナトリウム11.7g(78mmol)、ビストリフェニルホスフィンニッケルジクロライド11.8g(1.8mmol)、トリフェニルホスフィン63.0g(240mmol)、亜鉛94.1g(1.44mmol)を環流管、三方コックを取り付けた三口フラスコに入れ、70℃のオイルバスにつけ、窒素置換後、窒素雰囲気下にN-メチル-2-ピロリドン1,000mlを加え、反応を開始した。20時間反応後、N-メチル-2-ピロリドン500mlで希釈し、1:10塩酸/メタノール溶液に重合反応液を注ぎ、ポリマーを析出、洗浄後、ろ過、真空乾燥後、白色の粉末を得た。収量は、153gであった。また、重量平均分子量は、159,000であった。上記得られたポリマー150gに対し、濃硫酸1,500mlを加え室温で24時間、攪拌しスルホン化反応を行った。反応後、大量の純水中に注

\* ぎ、スルホン化ポリマーを析出させた。pH7になるまでポリマーの水洗浄を続け、ろ過後、スルホン化ポリマーを回収し、90℃で真空乾燥した。スルホン化ポリマーの収量は、179gであった。

#### 【0037】[参考例2 スルホン化ポリアリーレン2の合成]

(オリゴマーの調製) 攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark管、窒素導入の三方コックをとりつけた1Lの三口口のフラスコに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノールA)67.3g(0.20mol)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン(4,4'-DCBP)60.3g(0.24mol)、炭酸カリウム71.9g(0.52mol)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)300mL、トルエン150mLをとり、オイルバス中、窒素雰囲気下で加熱し攪拌下130℃で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させ、Dean-Stark管で系外に除去しながら反応させると、約3時間で水の生成がほとんど認められなくなった。反応温度を130℃から徐々に150℃まで上げた。その後、反応温度を徐々に150℃まで上げながら大部分のトルエンを除去し、150℃で10時間反応を続けた後、4,4'-DCBP10.0g(0.040mol)を加え、さらに5時間反応した。得られた反応液を放冷後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過除去し、濾液を4Lのメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収し乾燥後、テトラヒドロフラン300mLに溶解した。これをメタノール4Lに再沈殿し、目的の化合物95g(収率85%)を得た得られた重合体のGPC(THF溶媒)で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は4,200、重量平均分子量は8,300であった。また、得られた重合体はTHF、NMP、DMAc、スルホランなどに可溶で、Tgは110℃、熱分解温度は498℃であった。得られた重合体は式(I)：



…(I)

で表される構造を有することが推定され、該構造と上記の数平均分子量とから、nの平均値は7.8と求められた。

【0038】(ポリアリーレン系共重合体の合成) 上記で得られた式(I)のオリゴマー28.4g(2.87mmol)、2,5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン(DCPPB)29.2g(67.1mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロライド1.37g(2.1mmol)、ヨウ化ナトリウム1.36g(9.07mmol)、トリフェニルホスフィン7.34g(28.0mmol)、亜鉛末11.0g(168mmol)をフラスコにとり、乾燥窒素置換した。N-メチル-2-ピロリ

ドン130mlを加え、80℃に加熱し、4時間攪拌し、重合をおこなった。重合溶液をTHFで希釈し、塩酸/メタノールで凝固回収し、メタノール洗浄を繰り返し、THFで溶解、メタノールへ再沈殿による精製し、濾集したポリマーを真空乾燥し目的の共重合体50.7g(96%)を得た。GPC(THF)で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は40000、重量平均分子量は145000であった。

(スルホン化ポリマー2の調製) 上記で得た共重合体25gを500mlのセパラブルフラスコに入れ、96%硫酸250mlを加え、窒素気流下で24時間攪拌した。得られた溶液を大量のイオン交換水の中に注ぎ入れ、ポリマーを沈殿させた。洗浄水のpHが5になるまでポリマーの洗浄を繰り返した。乾燥して、29g(9

6%) のスルホン化ポリマーを得た。得られたスルホン化ポリマーをNMPに溶解させ、キャスト法にてフィルムを作成した。スルホン化ポリマーのスルホン化当量は 1.72 ミリグラム当量/g であった。

#### 【0039】実施例 1

スルホン化ポリマー 1 の固形分量が 10 重量% となるように、スルホン化ポリマー 1 を 100 g、NMP 900 g を攪拌子を入れたフラスコに入れて、80℃ にて加熱溶解させた。このポリマーワニスに、スルホン化ポリマー 1 の固形分 100 重量部に対して、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリ  
10 3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン 1 重量部を加え、ミックスローターにて 2 時間攪拌させ溶解させることで目的のポリマーワニスを得た。ドクターブレード (70 μm 用) を用い、このポリマーワニスをガラス基板上に塗布後、75℃ にて 1 時間オープンを用い予備乾燥させ、塗膜をガラス基板から剥がした。フィルムを耐熱テープでアルミ板上に固定化後、さらに 150℃、1 時間オープンを用い乾燥させた。次いで、塗膜中に残存する NMP を完全に除去するため、塗膜重量の 1,000 倍量のイオン交換水中に 25℃、2 日間浸漬させ、NMP を除去した。フィルムを 25℃・50% RH 12 時間状態  
20 調製後、各種物性測定を行った。結果を表 1 に示す。得られた組成物はフェントン試験の終始、フィルム劣化することなく、高いプロトン伝導性、高い引っ張り強度を維持し、極めて物性バランスの優れるものであった。

#### 【0040】実施例 2

実施例 1 において、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンに代えてトリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ  
30 ベンジル)-イソシアヌレート 2 重量部を用いた以外は同様に評価した。得られた組成物はフェントン試験の終始、フィルム劣化することなく、高いプロトン伝導性、高い引っ張り強度を維持し、極めて物性バランスの優れるものであった。

#### 実施例 3

実施例 1 において、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンに代えて、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,

2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物を用いた以外は同様に評価した。得られた組成物はフェントン試験の終始、フィルム劣化することなく、高いプロトン伝導性、高い引っ張り強度を維持し、極めて物性バランスの優れるものであった。

#### 【0041】実施例 4

実施例 1 において、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンの代わりに 1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と 1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジノールおよび 3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ

[5.5] ウンデカンとの混合エステル化物を用いた以外は同様に評価した。得られた組成物はフェントン試験の終始、フィルム劣化することなく、高いプロトン伝導性、高い引っ張り強度を維持し、極めて物性バランスの優れるものであった。

#### 実施例 5

実施例 1 において、スルホン化ポリマー 1 の代わりにスルホン化ポリマー 2 を用いた以外は同様に評価した。得られた組成物はフェントン試験の終始、フィルム劣化することなく、高いプロトン伝導性、高い引っ張り強度を維持し、極めて物性バランスの優れるものであった。

#### 【0042】比較例 1

実施例 1 において、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンを加えなかった以外は同様に評価した。フェントン試験終組成物は完全に分解され、耐久性が極めて悪かった。

#### 比較例 2

実施例 1 において、スルホン化ポリマー 1 の代わりにスルホン化ポリマー 2 を用い、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンを加えなかった以外は同様に評価した。フェントン試験終組成物は完全に分解され、耐久性が極めて悪かった。

#### 【0043】

#### 【表 1】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
組成成分	ポリマー	スルホン化ポリマー1 (重量部)	100	100	100	100		100	
		スルホン化ポリマー2 (重量部)					100		100
	酸化防止剤	A (重量部)	1	—	—	—	1	—	—
		B (重量部)	—	2	—	—	—	—	—
		C (重量部)	—	—	1	—	—	—	—
		D (重量部)	—	—	—	1	—	—	—
評価結果	フェニール試験前	イオン交換容量	2.43	2.43	2.44	2.42	1.70	2.42	1.70
		プロトン伝導度 (S/Cm)	0.18	0.18	0.17	0.18	0.15	0.17	0.17
		数平均分子量	75000	75000	75000	76000	67000	75000	67000
		重量平均分子量	466000	487000	458000	471000	276000	481000	277000
		ヤング率(MPa)	3170	3250	3050	3080	2510	3190	2530
		引張り強度(MPa)	96	102	98	99	67	102	65
		重量保持率(%)	92	94	96	95	98	0	0
	フェニール試験後	イオン交換容量	2.40	2.39	2.40	2.38	1.69	分解激 しく 測定 不能	分解激 しく 測定 不能
		プロトン伝導度 (S/Cm)	0.17	0.17	0.15	0.17	0.14		
		数平均分子量	68000	67000	70000	70000	62000		
		重量平均分子量	412000	422000	437000	428000	250000		
		ヤング率(MPa)	2990	2860	2970	2950	2300		
		引張り強度(MPa)	92	92	90	94	61		

酸化防止剤A：1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン

酸化防止剤B：トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート

酸化防止剤C：N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物

酸化防止剤D：1,2,3,4-ブタンテトラカルボン 50

酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジンオールおよび3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンとの混合エステル化物

#### 【0044】

【発明の効果】本発明によれば、高いプロトン伝導性を維持し、かつ耐久性に優れたプロトン伝導性組成物を提供することが可能となった。本発明のプロトン伝導性組成物は高耐久性燃料電池用プロトン伝導膜として好適に使用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA001 CH061 CN011 CN031  
EJ016 EJ036 EU077 EU087  
FD036 FD047 GQ00 GQ02  
5G301 CA30 CD01  
5H026 AA06 CX05 EE17